



Ministero delle Attività Produttive #2

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

11046 U.S. PRO
10/086844



03/04/02

A - Enticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

N.

BEST AVAILABLE COPY

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati risultano dall'accleso processo verbale di deposito.

Roma, il 21 luglio 1984



IL DIRIGENTE

Giorgio Romani

Inq. Giorgio ROMANI

I, ROSARIA CALDERARO

domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on MARCH 8, 2001 (No. MI2001 A 000482)

in the name of AUSIMONT S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

Calderaro

Ministry of the Productive Activities
General Direction for the Productive Development
and the Competitiveness
Patents and Trademarks Italian Office
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the application for a patent of the industrial invention No.

MI2001 A 000482

It is hereby declared that the attached document is the true copy of the original document filed together with the above mentioned application for a patent, the data of which result from the enclosed filing minutiae.

Rome, DEC. 21, 2001

Signed for the Director
of the Department

Eng. Giorgio ROMANI

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT

CENTRAL PATENT OFFICE - ROME

APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2372/031

A. APPLICANT (I)

1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A.town, (prov.)/country MILANOresidence code identification code 00000002973901592) Surname, name/company, type town, (prov.)/country identification code

B. REPRESENTATIVE:

Surname name SAMA DANIELErepresentative's code patr.ref.no. tax code no. 0000010441370151Name of patent agency SAMA PATENTSAddress Via G.B. Morgagni no. 2 town MILANO postcode 20129 (prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name Address no. town postcode (prov.)

D. TITLE:

proposed class (sect./cl./sub.cl.):
"PERFLUORODIACYLPEROXIDES AS POLYMERIZATION INITIATORS"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name Surname, name 1) NAVARRINI WALTER 1) 2) GALIMBERTI MARCO 2)

F. PRIORITY:

priority code country type number 1) date 2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) RES/YES no 26

description with abstract and claims

2) RES/YES no.

drawing figures

3) RES/YES/NO

power of attorney /reference to general power MI97A 001767

4) RES/YES/NO

designation of inventor

5) RES/YES/NO no

documents of ownership with Italian translations

6) RES/YES/NO

authorisation

7) RES/YES/NO

complete name of applicant

8) receipt for payment of lire 565.000= date

Certified copy of this document required? YES/NO

YES

COMPILED ON 08/03/2001CONTINUATION YES/NO NOTHE APPLICANT(S)

P. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

C.C.I.A.A.

MILANO

code 15PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANICRAFT OF

MI2001 000482

STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO

2001

Reg. A

Date day 8or the month of MARCHNumber of hundred The above-mentioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of additional pages for the

granting of the above-mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE

Official
stamp

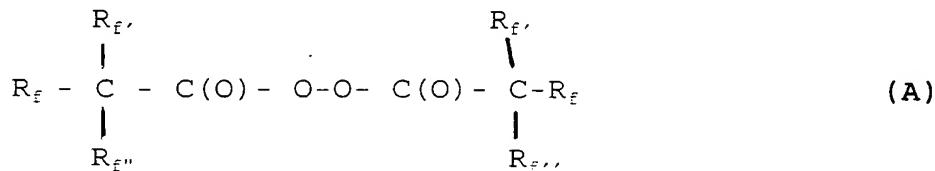
THE REGISTRAR

M. CORTONESI

PERFLUORODIACYLPEROXIDES AS POLYMERIZATION INITIATORS

ABSTRACT

Perfluorodiacylperoxides having the following structures:



wherein:

when R_f is F, $R_{f'}, R_{f''}$ are both $-CF_3$;

when R_f is $-CF_3$, $R_{f'}, R_{f''}$ are C_1-C_3 linear or branched perfluoroxyalkyl groups;

said perfluorodiacylperoxides being such as to meet the following proviso: the thermal decomposition constants K_d (sec^{-1}) in the presence of water do not undergo substantial variations with respect to the thermal decomposition constants in absence of water.

Description of the industrial invention in the name of:
AUSIMONT S.p.A., of Italian nationality, with head office in
Milano, Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * *

The invention relates to perfluorodiacylperoxides used as polymerization initiators in a wide temperature range.

Specifically the invention relates to perfluorodiacylperoxides obtainable with good yields from the respective perfluoroacylfluorides and having a high hydrolytic stability, in particular when used as polymerization initiators in aqueous medium. The high hydrolytic stability of said initiators confers to the polymerization process improved yields while the perfluorinated structure of the initiator allows to obtain polymers having stable perfluoroalkyl end groups.

The use as polymerization initiators of halogenated diacylperoxides is known in the prior art. These compounds can be obtained by synthesis from the respective acyl-halides, using various methods described in the literature. The perfluorodiacylperoxide synthesis from the respective perfluoroacyl-halides in the presence of H_2O_2 and NaOH is described, for example, by H. Sawada in Chemical Review, 1996, Vol.96, 1779-1808. In the prior art to synthesize perfluorodiacylperoxides, perfluoroacylchlorides are preferably used since they are more reactive than the corresponding perfluoroacylfluorides. In

fact, perfluoroacylfluorides determine lower synthesis yields than the corresponding chlorides. Besides, the obtained perfluorodiacylperoxides cause secondary reactions since they are easily hydrolyzed by the reaction medium wherein they are produced.

The perfluorodiacylperoxides exemplified in the prior art as polymerization initiators give low yields when used in polymerization processes in aqueous medium. To overcome this drawback one can polymerize in the presence of solvent. However the polymerization in solvent is more expensive than that in aqueous medium. Besides, it is necessary to use particular solvents which have no environmental impact, otherwise supplementary units would be necessary for their treatment. Besides, the polymerization in aqueous medium allows to generally obtain higher polymerization yields and a better control of the molecular weights of the obtained polymers.

From the industrial point of view it is therefore advantageous to polymerize in aqueous medium using initiators which are not hydrolyzed in the reaction medium. On the other hand non fluorinated initiators are known, such as for example ammonium persulphate, which have a good hydrolytic stability, thus allowing the water polymerization with good yields. However these initiators have the drawback to lead to the

obtainment of polymers having unstable end groups and therefore unusable in applications where a high stability and a high purity degree of the final polymer are required, such as for example in optical field applications. For these uses, if these polymers are desired to be used, it is necessary to submit them to a transformation treatment into stable end groups.

In patent GB 781,532 it is described the polymerization of perfluoro-olefins using perfluorinated or chlorofluorinated solvents in the presence of initiators. In said patent it is pointed out how the use of perfluorinated peroxides as polymerization initiators in aqueous medium is not possible since the presence of water determines the deactivation of the peroxide itself already at temperatures higher than 0°C.

USP 3,671,510 points out how the perfluorodiacylperoxides are hydrolyzed in the presence of water, wherefore the initiator efficiency is strongly compromised and therefore the monomer conversion in the polymer is notably reduced. To overcome these inconveniences, this patent suggests the use of (perchlorofluoro)-di-acylperoxides as polymerization initiators in aqueous medium. However, the use of said peroxides implies the drawback to give polymers having unstable end groups with the above indicated disadvantages.

Patent EP 606,492 refers to a polymerization process in

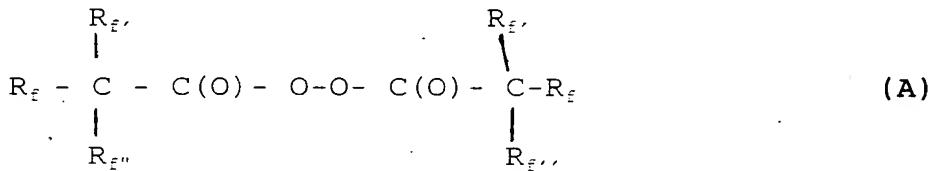
aqueous phase of tetrafluoroethylene with hexafluoropropene, wherein difluoroacylperoxides are used as polymerization initiators in the presence of suitable perfluoroalkylcarboxylic acids. Said perfluoroalkylcarboxylic acids decrease the tendency to hydrolysis of perfluoroacylperoxides. However, by operating in acid medium there is the drawback to have a poor stability of the obtained polymer latex.

The easiness to hydrolysis of perfluorodiacylperoxides is more stressed for the compounds having a low molecular weight, see Sawada et al in Chem. Abs. Vol. 112:117996b and patent application WO 97/08142. Said patent application describes a synthesis method to limit the tendency to hydrolysis of the obtained perfluorodiacylperoxides. The process variables, for example reaction temperature, contact time among reactants, mixing and ratio among reactants, must be very carefully determined and strictly maintained constant during the synthesis process. To maintain these variables in the narrow range useful to avoid hydrolysis, one uses complicated equipments, as ultrasound systems or micro-ejectors. The drawback of the described process resides in that it is difficult to bring it on an industrial scale.

The Applicant has surprisingly found perfluorodiacylperoxides having end groups with branched or cyclic structure, which are not hydrolyzed in aqueous medium for long times at

the corresponding temperatures of thermal decomposition. Depending on their decomposition temperature they are usable as polymerization initiators in a wide temperature range, from -20°C to 100°C, and they allow to obtain improved yields (see the comparative Examples).

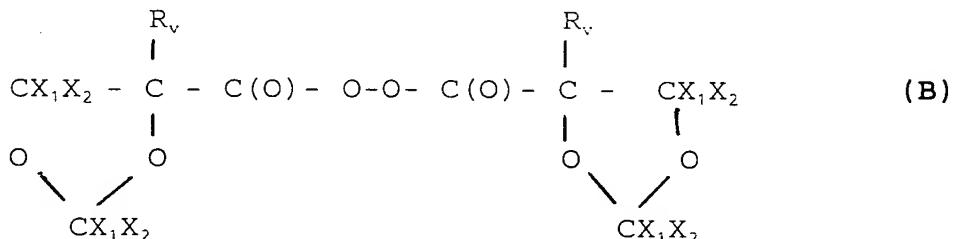
An object of the present invention are therefore perfluorodiacylperoxides having the following structures:



wherein:

when R_f is F, R_f' , R_f'' are both $-CF_3$;

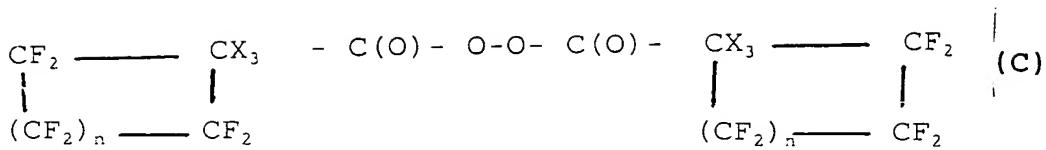
when R_f is $-CF_3$, R_f' , R_f'' are C_1-C_3 linear or branched perfluoroxyalkyl groups;



wherein:

R_v is selected from F, perfluoroxyalkyl, C_1-C_3 linear or branched perfluoroalkyl;

X_1, X_2 are selected from F, perfluoroalkyl, C_1-C_3 linear or branched perfluoroxyalkyl.



wherein:

$$n = 1-3$$

X_3 is selected from F, C₁-C₃ linear or branched perfluoroalkyl, with the proviso that for n = 3, X_3 cannot be F; said perfluorodiacylperoxides being such to meet the following condition: the thermal decomposition constants K_d (sec⁻¹) in the presence of water do not undergo substantial variations with respect to the thermal decomposition constants in absence of water.

This means that the perfluorodiacylperoxides of the invention can be used as initiators in aqueous polymerization without any variation of the half-life times determined under anhydrous conditions. Therefore the invention compounds can be used also after storage in aqueous emulsion for long times, even over 2-3 days, without undergoing any hydrolytic decomposition. This represents a further advantage from the industrial point of view since there is no need of immediate use of the acylperoxide differently from what happens for the acylperoxides known in the prior art.

The perfluorodiacylproxides of the invention are obtained by synthesis of the corresponding perfluoroacylhalides in the presence of H₂O₂ and NaOH. In particular, they can be prepared

by addition of perfluoroacylfluorides to a biphasic system formed by a halogenated solvent and by an aqueous solution containing H₂O₂ and an alkaline metal hydroxide, such as for example NaOH, KOH. The halogenated solvent can be 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluorethane, trichlorofluoromethane, perfluoroheptane, perfluoropolyethers. The fed amounts of perfluoroacylfluoride range from 0.5 to 2 moles per mole of H₂O₂; the amount of alkaline metal hydroxide is in the range 0.8-1.5 moles per mole of perfluoroacylfluoride. The system is maintained under stirring in a temperature range from -15°C to 20°C, preferably from -5°C to +5°C. The organic phase containing the reaction products in solution is recovered from the aqueous phase by separation. A washing step with water of the organic phase and subsequent anhydification with sodium sulphate follows.

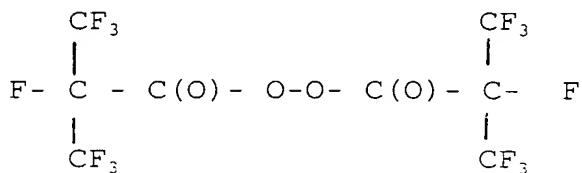
A further object of the present invention is a polymerization process in solvent or in aqueous medium of one or more fluorinated monomers wherein as polymerization initiators the above mentioned perfluorodiacylperoxides are used.

As polymerization solvents, fluorinated solvents, preferably (per)fluoroalkanes or (per)fluoropolyethers are used.

As said the compounds of the invention can be used in a wide temperature range depending on the polymerization type. This is possible since the perfluorodiacylperoxides of the

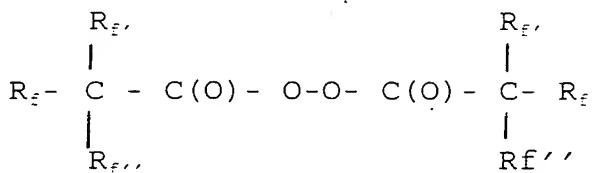
invention decompose in a surprisingly wide temperature range. For example, in the preparation of vinylidene fluoride (VDF)-based polymers it is preferable to use low polymerization temperatures (0° - 10°C). Viceversa, in the case of copolymers having a high content of not very reactive monomers, as in the case of copolymers of 2,2,3-trifluoro-4-trifluoromethoxy-1,3-dioxole (TTD), it is preferable to carry out the polymerization at higher temperatures (higher than 50°C).

In particular for the polymerization reactions at temperatures of the order of 50° - 80°C , the invention compounds of structure (C) or the compound of structure (A) having the formula:



are preferably used.

For the polymerization reactions at low temperature, of the order of -20° - $+25^{\circ}\text{C}$, the compounds of the invention of structure (A) of formula:



are preferably used, wherein when R_f is $-\text{CF}_3$, R_f' and $\text{R}_{f''}$ are

C₁-C₃ linear or branched perfluorooxyalkyl groups. Said acylperoxides of group (A) can furthermore be used as polymerization initiators in solvent at a temperature lower than 0°C.

As fluorinated monomers polymerizable in the presence of the perfluorodiacylperoxides of the invention, we can mention:

- C₂-C₈ perfluoroolefins, such as tetrafluoroethylene (TFE), hexafluoropropene (HFP);
- C₂-C₈ hydrogenated fluoroolefins, such as vinyl fluoride (VF), vinylidene fluoride (VDF), trifluoroethylene, CH₂=CH-R_f perfluoroalkylethylene, wherein R_f is a C₁-C₆ perfluoroalkyl, hexafluoroisobutene;
- C₂-C₈ chloro-fluorolefins, such as chlorotrifluoroethylene (CTFE);
- CF₂=CFOR_f (per)fluoroalkylvinylethers (PAVE), wherein R_f is a C₁-C₆ (per)fluoroalkyl, for example CF₃, C₂F₅, C₃F₇;
- CF₂=CFOX (per)fluoro-oxyalkylvinylethers, wherein X is: a C₁-C₁₂ alkyl, or a C₁-C₁₂ oxyalkyl, or a C₁-C₁₂ (per)fluorooxyalkyl having one or more ether groups, for example perfluoro-2-propoxy-propyl;
- perfluorodioxoles, such as 2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole (TTD), 2,2-bis-trifluoromethyl-4,5-difluoro-dioxole (PPD);
- sulphonic monomers, such as for example CF₂=CFOCF₂CF₂SO₂F;

- fluorinated dienes as for example $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$,
 $\text{CF}_2=\text{CFOCCl}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$,
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCCl}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFOC}(\text{CF}_3)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$.

The polymerization in aqueous medium can be carried out in suspension, in emulsion or in microemulsion in the presence of the perfluorodiacylperoxides of the invention acting as initiators. The initiator feeding procedures can be in a continuous way or by a single addition at the starting of the polymerization. The amount of perfluorodiacylperoxide initiator is in the range 0.0001%-5% by moles with respect to the amount of the fed monomers.

The polymerization temperature can be in the range from -20°C to 80°C at pressures comprised between 2 and 50 bar.

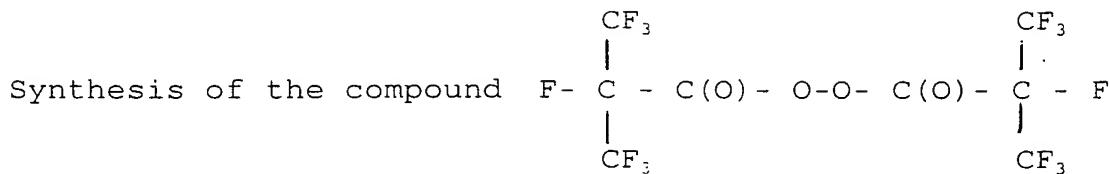
In the case of polymerization in aqueous emulsion, the presence of a surfactant is necessary, the fluorinated surfactants such as perfluorooctanoate or mixtures of ammonium, potassium or sodium perfluorooctanoate, perfluoronanoate, perfluorodecanoate are particularly preferred. It is particularly suitable to carry out the polymerization in aqueous phase in the presence of perfluoropolyethers as surfactants. Said perfluoropolyethers can be added to the reaction medium under the form of microemulsion, as described in USP 4,864,006.

The present invention will now be better illustrated by

the following embodiment Examples, which have a merely indicative purpose but not limitative of the scope of the invention.

EXAMPLES

EXAMPLE 1



48.7 mmoles of NaOH (1.95 g) which are dissolved in 15 ml of bdistilled water are introduced in a four-necked flask equipped with mechanical stirrer, solid CO₂ condenser, thermometer and dropping funnel. 50 ml of CCl₂FCClF₂ solvent are added and then the temperature of the system is lowered by a cold bath to about 0°C. 4.6 ml of H₂O₂ at 57.5% (corresponding to 94 mmoles of H₂O₂) are introduced and then, by the dropping funnel, 47 mmoles of (CF₃)₂CFCOF (10.2 g) are introduced. The system temperature passes from 0°C to 8°C; the exothermic value of the reaction is controlled by the cold bath, maintaining the temperature at about 2°C. After 10 minutes the flask content is transferred into a separatory funnel and the organic phase is washed with distilled water until a neutral pH, then it is anhydified with anhydrous Na₂SO₄. The peroxide concentration in CCl₂FCClF₂ is determined by iodometric titration. The reaction yield is 70%.

Characterization of the compound $[(CF_3)_2CFCOO]_2$,
NMR¹⁹F spectrum (with respect to CFC13=0)
-184 ppm 1F; -75 ppm 6F
IR spectrum main bands (cm⁻¹);
intensity: (w) = weak; (m) = mean; (s) = strong; (vs) = very
strong:
1853 (m), 1824 (m), 1309 (m), 1264 (s)
Mass spectrum (E.I electronic impact), main peaks and respec-
tive intensities:
319 (3), 281 (3), 231 (5), 181 (5), 131 (5), 69 (100)

Decomposition constants

The thermal decomposition constants K_d (sec⁻¹) of the per-
fluorodiacylperoxide of the invention are determined under
anhydrous conditions at different temperatures, equal to 60°C,
70°C, 80°C.

By using as solvent CCl_2FCClF_2 and a peroxide con-
centration equal to 6% by weight, the following results are
obtained:

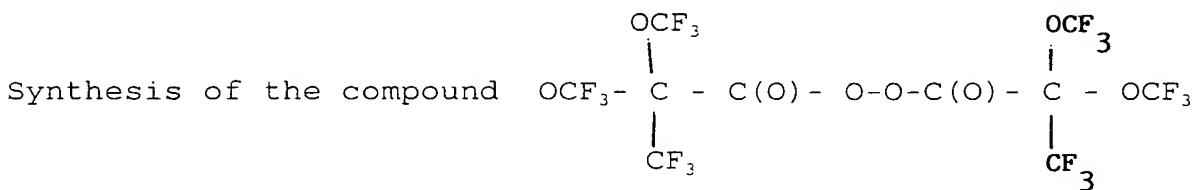
$$K_d = 4.4 \cdot 10^{-5} \text{ (60°C)}; 16.2 \cdot 10^{-5} \text{ (70°C)}; 57.8 \cdot 10^{-5} \text{ (80°C)}.$$

Subsequently it is seen that the decomposition constants,
determined at the same temperatures of 60°C, 70°C and 80°C,
introducing 0.5 ml of H₂O per ml of peroxidic solution under
magnetic stirring, do not undergo significant variations with
respect to the respective above reported thermal decomposition

constants.

Besides the pH of the aqueous phase, during the described hydrolytic decomposition, remains unchanged and the only decomposition products are: CO₂ and (CF₃)₂CFCF(CF₃)₂.

EXAMPLE 2



The synthesis procedure is equal to that used in Example 1 with the following quantitative modifications:

26 mmoles of (CF₃)(CF₃O)₂CCOF (7.8 g), 35 mmoles of NaOH (1.39 g), 15 ml of bidistilled water, 3.0 ml of H₂O₂ at 57.5% (62 mmoles) and 50 ml of CCl₂FCClF₂ solvent.

It is let react for 90 min, following the acylfluoride disappearance by IR analysis. The reaction yield is 46%.

Characterization of the compound [(CF₃)(CF₃O)₂CCOO]₂

NMR¹⁹F spectrum (with respect to CFC13 = 0):

-59 ppm 6F, -82 ppm (3F)

IR spectrum main bands (cm⁻¹);

intensity: (w) = weak; (m) = mean; (s) = strong; (vs) = very strong:

1854 (m), 1828 (m), 1287 (s), 1254 (s)

Mass spectrum (E.I electronic impact), main peaks and respective intensities:

263 (6), 251 (3), 135 (2), 97 (4), 69 (100)

Decomposition constants

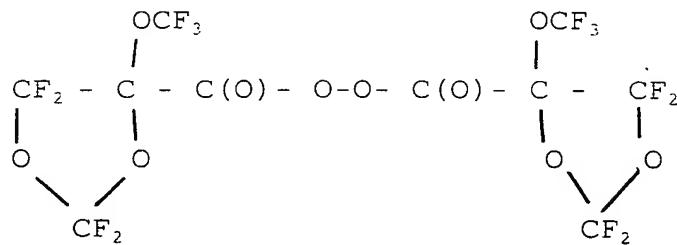
Decomposition constants K_d (sec^{-1}) and respective temperatures determined under anhydrous conditions ($\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ as solvent):

$$K_d = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ (5°C)}; 7.6 \cdot 10^{-5} \text{ (15°C)}; 46.2 \cdot 10^{-5} \text{ (25°C)}.$$

The decomposition constant in the presence of water is determined at the temperature of 15°C, maintaining under magnetic stirring 8 ml of peroxidic solution and 8 ml of water. No significant variation is noticed with respect to the respective thermal decomposition constant in absence of water.

EXAMPLE 3

Synthesis of the compound



The synthesis procedure is equal to that used in Example 1 with the following quantitative modifications:
 23 mmoles of acylfluoride (6.4 g), 25 mmoles of NaOH (0.99 g),
 16 ml of bidistilled water, 2.1 ml of H_2O_2 at 57.5% (43 mmoles)
 and 45 ml of $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ solvent. The reaction yield is 56%.

Characterization of the compound

NMR¹⁹F spectrum (with respect to CFCl₃ = 0) :

-55 ppm 1F, -56 ppm 3F, -59 ppm 1F, -75 ppm 1F, -90 ppm 1F

IR spectrum main bands (cm⁻¹) ;

intensity: (w) = weak; (m) = mean; (s) = strong; (vs) = very strong:

1857 (m), 1828 (m), 1349 (m), 1236 (s)

Mass spectrum (E.I electronic impact), main peaks and respective intensities:

229 (42), 163 (21), 135 (7), 116 (3), 97 (30), 78 (4), 69 (100), 50 (6)

Decomposition constants

Decomposition constants K_d (sec⁻¹) and respective temperatures determined under anhydrous conditions (CCl₂FCClF₂ as solvent) :

K_d = 3.1 · 10⁻⁵ (20°C); 11.7 · 10⁻⁵ (30°C); 50.2 · 10⁻⁵ (40°C).

The decomposition constant in the presence of water is determined at the temperature of 30°C, maintaining under magnetic stirring 8 ml of peroxidic solution and 8 ml of water. No significant variation is noticed with respect to the respective thermal decomposition constant in absence of water.

EXAMPLE 4

The perfluorodiacylperoxide [(CF₃)₂CFCOO]₂ obtained in Example 1 is used as polymerization initiator in suspension for the preparation of the vinylidene fluoride (VDF)

homopolymer.

0.12 mmoles of $[(CF_3)_2CFCOO]_2$ dissolved in CCl_2FCClF_2 (1.2 ml) and 20 ml of bidistilled water are introduced into a 50 ml steel reactor, equipped with magnetic stirrer. The so charged reactor is subjected to three cycles reaching the room temperature, condensation in liquid nitrogen, and evacuation at the pressure of 10^{-3} mbar to remove oxygen traces. At the end of these steps 22 atm of VDF are introduced into the reactor and then the system is maintained, under magnetic stirring, at the temperature of 57°C.

When the pressure in the autoclave decreases to 15 atm one provides for the monomer restoration up to the value of 20 atm. After 48 hours the unreacted monomer is removed, obtaining 3.3 g of homopolymer equivalent to a 90% yield.

EXAMPLE 5 (comparative)

One proceeds as in Example 4, but using the peroxide having a linear structure $[CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COO]_2$ instead of the perfluoroacylperoxide $[(CF_3)_2CFCOO]_2$ of the invention. While maintaining all the other reaction parameters equal, 0.5 g of VDF homopolymer, equivalent to a yield of 16%, are obtained.

EXAMPLE 6

The perfluorodiacylperoxide of formula $[(CF_3O)_2(CF_3)CCOO]_2$ obtained in Example 2 is used as polymerization initiator in

solution for the preparation of the vinylidene fluoride (VDF) homopolymer.

0.15 mmoles of $[(CF_3O)_2(CF_3)CCOO]_2$ dissolved in CCl_2FCClF_2 (1.4 ml) and 8.6 ml of perfluoropolyether solvent GALDEN® LS-155 are introduced into a 50 ml steel reactor, equipped with magnetic stirrer. The so charged reactor is subjected to three cycles reaching the room temperature, condensation in liquid nitrogen, and evacuation at the pressure of 10^{-3} mbar to remove oxygen traces. At the end of these steps the reactor is heated to 5°C and then gaseous VDF is introduced until the monomer dissolved in the solvents is in equilibrium with a pressure of 15 atm of gaseous monomer. The system is maintained, under magnetic stirring, at the temperature of 5°C for one hour, at the end of which the unreacted monomer is outgassed obtaining, after thermal treatment at 120°C under vacuum for 5 hours, 3.3 g of VDF homopolymer equivalent to a 65% yield.

EXAMPLE 7 (comparative)

One proceeds as in Example 6, but using the peroxide having a linear structure $[CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COO]_2$ instead of the peroxide $[(CF_3O)_2(CF_3)CCOO]_2$ of the invention. While maintaining all the other reaction parameters equal, 1.5 g of VDF homopolymer, equivalent to a 29% yield, are obtained.

EXAMPLE 8

The peroxide $[(CF_3)_2CFCOO]_2$ obtained in Example 1 is used

as polymerization initiator in emulsion for preparing the VDF homopolymer.

In this and in all the subsequent Examples of polymerization in emulsion, with "emulsifier" a microemulsion salified with sodium is meant, prepared according to USP 4,846,006 in the name of the Applicant.

0.106 g of emulsifier and 10.030 g of bidistilled water and then, after a short stirring, 1 ml of a peroxide solution in $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ solvent containing 0.15 mmoles of $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCOO}]_2$ are introduced into a 50 ml steel reactor, equipped with magnetic stirrer. The so charged reactor is subjected to two cycles reaching the room temperature, condensation in liquid nitrogen, and evacuation at the pressure of 10^{-3} mbar to remove oxygen traces. At the end of these steps 25 atm of VDF are introduced into the reactor and then the system is maintained, under magnetic stirring, at the temperature of 57°C. After 6 hours the unreacted VDF is outgassed, obtaining 2.1 g of homopolymer equivalent to a 58% yield.

EXAMPLE 9 (comparative)

The peroxide having linear structure $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}]_2$ is used as polymerization initiator in emulsion for preparing the VDF homopolymer.

0.104 g of emulsifier and 10.431 g of bidistilled water and then, after a short stirring, 1 ml of a peroxide solution

in $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ solvent containing 0.15 mmoles of $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}]_2$ are introduced into a 50 ml steel reactor, equipped with magnetic stirrer. The so charged reactor is subjected to two cycles reaching the room temperature, condensation in liquid nitrogen, and evacuation at the pressure of 10^{-3} mbar to remove oxygen traces. At the end of these steps 25 atm of VDF are introduced into the reactor and then the system is maintained, under magnetic stirring, at the temperature of 57°C. After 6 hours the unreacted VDF is outgassed, obtaining 0.5 g of homopolymer equivalent to a 14% yield.

EXAMPLE 10

The peroxide $[(\text{CF}_3\text{O})_2(\text{CF}_3)\text{CCOO}]_2$ obtained in Example 3 is used as polymerization initiator in emulsion for preparing the vinylidene fluoride homopolymer.

0.108 g of emulsifier and 10.042 g of bidistilled water and then, after a short stirring, 1 ml of a peroxide solution in $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ containing 0.15 mmoles of $[(\text{CF}_3)(\text{CF}_3\text{O})_2\text{CCOO}]_2$ are introduced into a 50 ml steel reactor, equipped with magnetic stirrer. The so charged reactor is subjected to two cycles reaching the room temperature, condensation in liquid nitrogen, and evacuation at the pressure of 10^{-3} mbar to remove oxygen traces. At the end of these steps 25 atm of VDF are introduced into the reactor and then the system is maintained, under magnetic stirring, at the temperature of 6°C. After 6

hours the unreacted VDF is outgassed, obtaining 2.8 g of homopolymer equivalent to a 78% yield.

EXAMPLE 11

In a 500 cc Hastelloy autoclave equipped with stirrer working at 800 rpm, after the vacuum has been made, 300 cc of water, 5.3 g per litre of water of an ammonium salified microemulsion prepared according to USP 4,864,006 in the name of the Applicant, are introduced in sequence.

Then the autoclave is heated up to 60°C, when it has reached the temperature 65 g of 2,2,3-trifluoro-4-trifluoromethoxy-1,3-dioxole (TTD) are introduced, then tetrafluoroethylene (TFE) is introduced until reaching 9 absolute bar of pressure. 0.6 g of the peroxide $[(CF_3)_2CFCOO]_2$, obtained in Example 1 dissolved in GALDEN® D80 are fed, the solution has a concentration of 0.1 g/cc.

After the reaction starting the pressure is maintained constant by feeding TTD and TFE in a ratio by weight TTD/TFE equal to 18.9. After 220 minutes the reaction is stopped and the latex is discharged.

The product is coagulated with HNO_3 , the polymer is dried in a stove at 120°C for 18 hours and then treated at 230°C for 2 hours.

Charaterization of the TTD/TFE copolymer

The molar composition of the monomers incorporated into

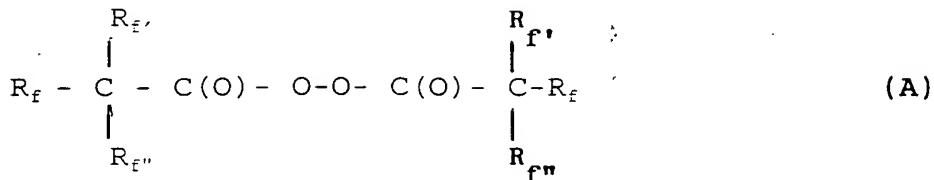
the polymer is: 48% TTD, 52% TFE. All the polymer chain end groups are perfluorinated.

By the infrared spectrum in the absorption zone 1780-1880 it is found the substantial absence of carbonyl and carboxyl groups.

The polymer is amorphous and shows a sole T_g of 106.4°C at the DSC analysis.

CLAIMS

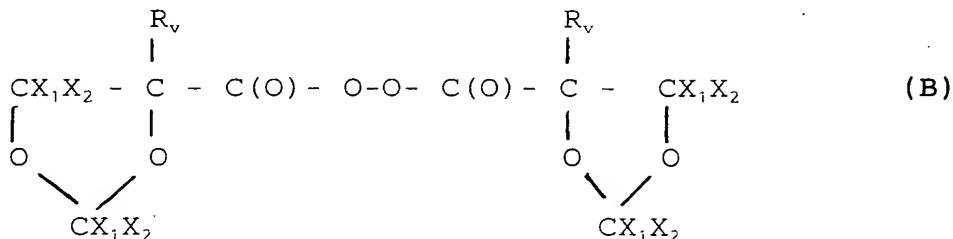
1. Perfluorodiacylperoxides having the following structures:



wherein:

when R_f is F, $R_{f'}, R_{f''}$ are both $-CF_3$;

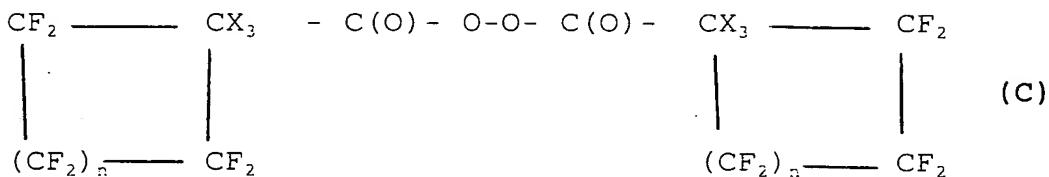
when R_f is $-CF_3$, $R_{f'}$ and $R_{f''}$ are C_1-C_3 linear or branched perfluoroxyalkyl groups;



wherein:

R_v is selected from F, perfluoroxyalkyl, C_1-C_3 linear or branched perfluoroalkyl;

X_1, X_2 are selected from F, perfluoroalkyl, C_1-C_3 linear or branched perfluoroxyalkyl.



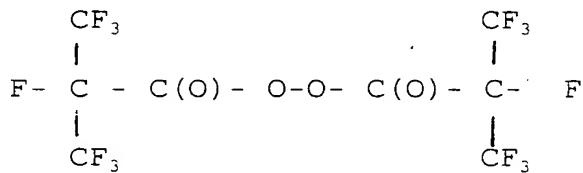
wherein:

$n = 1-3$

X_3 is selected from F, C_1-C_3 linear or branched perfluoro-

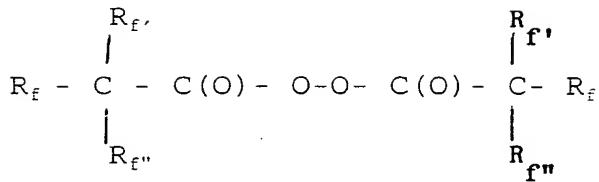
alkyl, with the proviso that for n = 3, X₃ cannot be F; said perfluorodiacylperoxides being such to meet the following condition: the thermal decomposition constants K_d (sec⁻¹) in the presence of water do not undergo substantial variations with respect to the thermal decomposition constants in absence of water.

2. A polymerization process of one or more fluorinated monomers wherein the perfluorodiacylperoxides according to claim 1 are used as polymerization initiators.
3. A polymerization process according to claim 2 wherein the polymerization is carried out in aqueous medium, in suspension, in emulsion or in microemulsion.
4. A polymerization process according to claims 2-3 wherein at temperatures of the order of 50°-80°C, the perfluorodiacylperoxides of structure (C) or the compound of structure (A) having the formula:



are used.

5. A polymerization process according to claims 2-3 wherein at temperatures of the order of -20° - +25°C, the perfluorodiacylperoxides of structure (A) of formula:



are used, wherein when R_f is $-\text{CF}_3$, $\text{R}_{f'}$ and $\text{R}_{f''}$ are $\text{C}_1\text{-}\text{C}_3$ linear or branched perfluoroxyalkyl groups.

6. A polymerization process according to claims 2-5 wherein the fluorinated monomers are selected from:

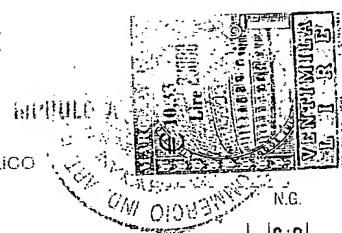
- $\text{C}_2\text{-}\text{C}_8$ perfluoroolefins, such as tetrafluoroethylene (TFE), hexafluoropropene (HFP);
- $\text{C}_2\text{-}\text{C}_8$ hydrogenated fluoroolefins, such as vinyl fluoride (VF), vinylidene fluoride (VDF), trifluoroethylene, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_f$ perfluoroalkylethylene, wherein R_f is a $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ perfluoroalkyl, hexafluoroisobutene;
- $\text{C}_2\text{-}\text{C}_8$ chloro-fluoroolefins, such as chlorotrifluoroethylene (CTFE);
- $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ (per)fluoroalkylvinylethers (PAVE), wherein R_f is a $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ (per)fluoroalkyl, for example CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ;
- $\text{CF}_2=\text{CFOX}$ (per)fluoro-oxyalkylvinylethers, wherein X is: a $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ alkyl, or a $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ oxyalkyl, or a $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ (per)fluoroxyalkyl having one or more ether groups;
- perfluorodioxoles, such as 2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole (TTD), 2,2-bis-trifluoromethyl-4,5-difluoro-dioxole (PPD);

- sulphonic monomers, such as $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$;
- fluorinated dienes such as $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$,
 $\text{CF}_2=\text{CFOCCl}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$,
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCCl}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFOC}(\text{CF}_3)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$.

7. A polymerization process according to claims 2-6 wherein the perfluorodiacylperoxide initiator is fed in a continuous way or by a single addition at the starting of the polymerization.

8. A polymerization process according to claims 2-7 wherein the amount of perfluorodiacylperoxide initiator is in the range 0.0001%-5% by moles with respect to the amount of the fed monomers.

MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DEL LAVORO
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA 4
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione AUSIMONT S.p.A.
Residenza MILANO codice 00000032973901159
2) Denominazione
Residenza codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELE cod. fiscale 0000010441370151
denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTS
via L.G.B. MORGAGNI n. 112 città MILANO cap 20129 (prov) MIL

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via n. città cap (prov)

D. TITOLO classe proposta (sez/cl/scl) gruppo/sottogruppo

"PERFLUORODIACILPEROSSIIDI INIZIATORI DI POLIMERIZZAZIONE"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI NO

SE ISTANZA: DATA // N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI cognome nome

cognome nome

1) NAVARRINI WALTER 3)
2) GALIMBERTI MARCO 4)

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R
1) <u></u>	<u></u>	<u></u>	<u></u> / <u></u> / <u></u>	<u></u>
2) <u></u>	<u></u>	<u></u>	<u></u> / <u></u> / <u></u>	<u></u>

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione



H. ANNOTAZIONI SPECIALI

<u

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

PIACCHI 000482

REG. A.

DATA DI DEPOSITO

16/03/2004 AF 2372/031

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASIO

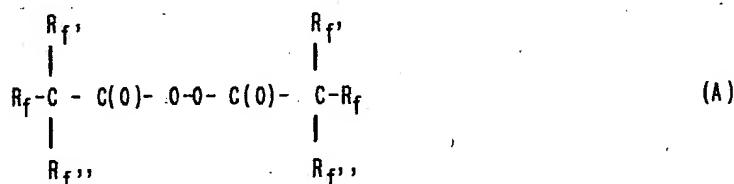
16/03/2004

B. TITOLO

"PERFLUORODIACILPEROSSIDI INIZIATORI DI POLIMERIZZAZIONE"

L. RIASSUNTO

Perfluorodiacilperossidi aventi le seguenti strutture:



in cui:

quando R_f è F, R_f' , R_f'' sono entrambi $-\text{CF}_3$,quando R_f è $-\text{CF}_3$, R_f' , R_f'' sono gruppi perfluoroossialchilici lineari o ramificati C_1-C_3 ,detti perfluorodiacilperossidi essendo tali da soddisfare la seguente condizione: le costanti di decomposizione termica K_d (sec^{-1}) in presenza di acqua non subiscono variazioni sostanziali rispetto alle costanti di decomposizione termica in assenza di acqua.

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

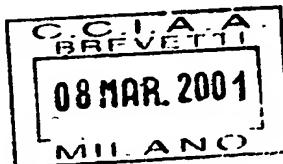
* * * *

M 2001 A 000482

L'invenzione si riferisce a perfluorodiacilperossidi utilizzati come iniziatori di polimerizzazione in un ampio intervallo di temperatura.

In particolare l'invenzione è relativa a perfluorodiacilperossidi ottenibili con buone rese dai rispettivi perfluoroacilfluoruri ed aventi elevata stabilità idrolitica, in particolare quando utilizzati come iniziatori di polimerizzazione in ambiente acquoso. L'elevata stabilità idrolitica di questi iniziatori conferisce al processo di polimerizzazione rese migliorate mentre la struttura perfluorurata dell'iniziatore consente di ottenere polimeri aventi terminali perfluoroalchilici stabili.

E' noto nell'arte l'utilizzo come iniziatori di polimerizzazione di diacilperossidi alogenati. Questi composti si possono ottenere per sintesi dai rispettivi acil-alogenuri, utilizzando vari metodi descritti in letteratura. La sintesi dei perfluorodiacilperossidi dai rispettivi perfluoroacil-alogenuri in presenza di H_2O_2 e NaOH viene descritta, ad esempio, da H. Sawada in Chemical Review, 1996, Vol.96, 1779-1808. Nella tecnica nota per sintetizzare i perfluorodiacilperossidi si utilizzano preferibilmente i perfluoroacilcloruri in quanto



sono più reattivi dei rispettivi perfluoroacilfluoruri. Infatti, i perfluoroacilfluoruri determinano rese di sintesi inferiori rispetto ai rispettivi cloruri. Inoltre, i perfluorodiacilperossidi ottenuti danno luogo a reazioni secondarie in quanto sono facilmente idrolizzati dall'ambiente di reazione in cui sono prodotti.

I perfluorodiacilperossidi esemplificati nella tecnica come iniziatori di polimerizzazione danno basse rese quando utilizzati in processi di polimerizzazione in ambiente acquoso. Per ovviare a questo inconveniente si può polimerizzare in presenza di solvente. Tuttavia la polimerizzazione in solvente risulta più costosa rispetto a quella in ambiente acquoso. Inoltre, occorre utilizzare particolari solventi che non abbiano un impatto ambientale, altrimenti sarebbero necessarie unità supplementari per il loro trattamento. Inoltre la polimerizzazione in ambiente acquoso consente di ottenere rese di polimerizzazione generalmente più elevate ed un miglior controllo dei pesi molecolari dei polimeri ottenuti.

Dal punto di vista industriale risulta quindi vantaggioso polimerizzare in ambiente acquoso utilizzando iniziatori che non si idrolizzano nell'ambiente di reazione. D'altra parte sono noti iniziatori non fluorurati, come ad esempio il per-solfato di ammonio, i quali hanno buona stabilità idrolitica e pertanto consentono la polimerizzazione in acqua con buone rese. Tuttavia questi iniziatori hanno lo svantaggio di porta-

re all'ottenimento di polimeri con terminali instabili e quindi non utilizzabili in applicazioni dove sia richiesta un'elevata stabilità ed un alto grado di purezza del polimero finale, come ad esempio nelle applicazioni in campo ottico. Per queste applicazioni, se si volessero utilizzare questi polimeri occorre sottoporli ad un trattamento di trasformazione in terminali stabili.

Nel brevetto GB 781.532 si descrive la polimerizzazione di perfluoro-olefine utilizzando solventi perfluorurati o cloro- e rofluorurati in presenza di iniziatori. In questo brevetto si sottolinea come l'utilizzo di perossidi perfluorurati come iniziatori di polimerizzazione in ambiente acquoso non è attuabile perché la presenza di acqua determina la disattivazione del perossido stesso già a temperature superiori a 0°C.

Il brevetto US 3.671.510 pone in evidenza come i perfluorodiacilperossidi siano idrolizzati in presenza di acqua, per cui l'efficienza dell'iniziatore risulta fortemente compromessa e pertanto la conversione dei monomeri nel polimero sia notevolmente diminuita. Per ovviare a questi inconvenienti, questo brevetto propone l'utilizzo di (perclorofluoro)di-acilperossidi come iniziatori di polimerizzazione in ambiente acquoso. Tuttavia, l'utilizzo di questi perossidi comporta lo svantaggio di dare polimeri con terminali instabili con gli inconvenienti sopra indicati.

Il brevetto EP 606.492 si riferisce ad un processo di

polimerizzazione in fase acquosa di tetrafluoroetilene con esafluoropropene, in cui difluoroacilperossidi sono impiegati come iniziatori di polimerizzazione in presenza di opportuni acidi perfluoroalchilcarbossilici. Questi acidi perfluoroalchilcarbossilici diminuiscono la tendenza all'idrolisi dei perfluoroacilperossidi. Tuttavia, operando in ambiente acido si ha lo svantaggio di avere una scarsa stabilità del lattice polimerico ottenuto.

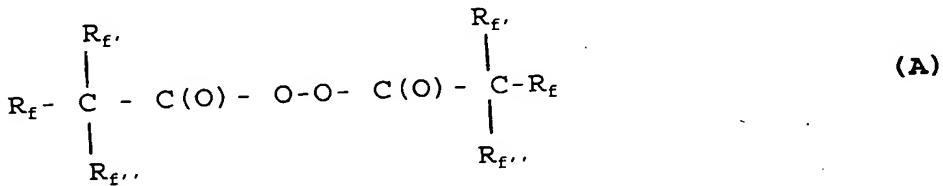
La facilità all'idrolisi dei perfluorodiacilperossidi risulta maggiormente accentuata per i composti a basso peso molecolare, si veda Sawada et al in Chem. Abs. Vol. 112:117996b e la domanda di brevetto WO 97/08142. Questa domanda di brevetto descrive un metodo di sintesi per limitare la tendenza all'idrolisi dei perfluorodiacilperossidi ottenuti. Le variabili di processo, ad esempio temperatura di reazione, tempo di contatto tra i reagenti, mescolamento e rapporto tra i reagenti, devono essere determinate molto accuratamente e mantenute rigorosamente costanti durante il processo di sintesi. Per mantenere queste variabili nel ristretto intervallo utile per evitare l'idrolisi, si fa ricorso ad apparecchiature complesse, come sistemi a ultrasuoni o micro-eiettori. Lo svantaggio del processo descritto è dato dal fatto che è difficile da portare su scala industriale.

La Richiedente ha sorprendentemente trovato perfluorodiacilperossidi aventi gruppi terminali a struttura ramificata o



ciclica, i quali non vengono idrolizzati in ambiente acquoso per tempi prolungati alle rispettive temperature di decomposizione termica. In funzione della loro temperatura di decomposizione sono utilizzabili come iniziatori di polimerizzazione in un ampio intervallo di temperatura, compreso tra -20°C e 100°C, e permettono di ottenere rese migliorate (si vedano gli esempi di confronto).

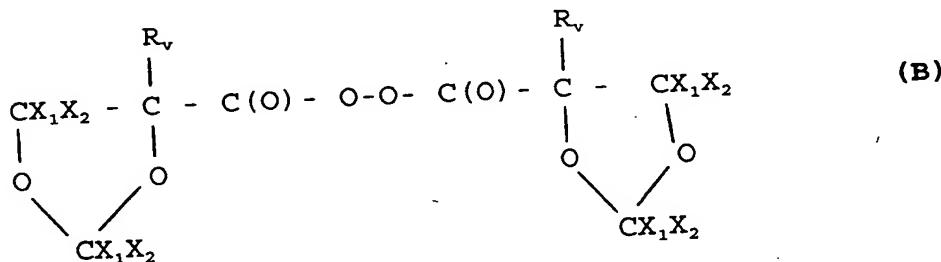
Costituiscono pertanto un oggetto della presente invenzione perfluorodiacilperossidi aventi le seguenti strutture:



in cui:

quando R_f è F, $R_{f'}, R_{f''}$ sono entrambi $-CF_3$;

quando R_f è $-CF_3$, $R_{f'}, R_{f''}$ sono gruppi perfluoroossialchilici lineari o ramificati C_1-C_3 ;

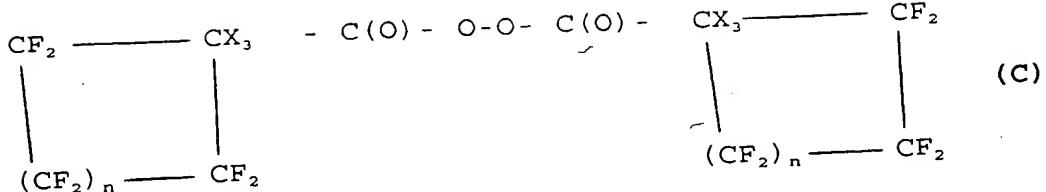


in cui:

R_v è scelto tra F, perfluoroossialchile, perfluoroalchile

C_1-C_3 lineare o ramificato;

X_1, X_2 sono scelti tra F, perfluoroalchile, perfluoroossialchile C_1-C_3 lineare o ramificato.



in cui:

$$n = 1-3$$

X_3 è scelto tra F, perfluoroalchile $\text{C}_1\text{-}\text{C}_3$ lineare o ramificato, con la condizione che per $n = 3$, X_3 non può essere F;

detti perfluorodiacilperossidi essendo tali da soddisfare la seguente condizione: le costanti di decomposizione termica K_d (sec^{-1}) in presenza di acqua non subiscono variazioni sostanziali rispetto alle costanti di decomposizione termica in assenza di acqua.

Questo significa che i perfluorodiacilperossidi dell'invenzione possono essere utilizzati come iniziatori in polimerizzazione acquosa senza alcuna variazione dei tempi di semi-vita determinati in condizioni anidre. Pertanto i composti dell'invenzione possono essere utilizzati anche dopo stoccaggio in emulsione acquosa per tempi prolungati, anche superiori a 2-3 giorni, senza subire alcuna decomposizione idrolitica. Questo rappresenta un ulteriore vantaggio dal punto di vista industriale in quanto non c'è necessità di utilizzo immediato dell'acilperossido diversamente da quanto accade per gli acilperossidi noti nell'arte.

I perfluorodiacilperossidi dell'invenzione si ottengono

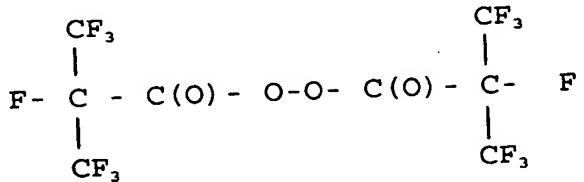
per sintesi dai rispettivi perfluoroacilalogenuri in presenza di H_2O_2 e NaOH. In particolare, possono essere preparati per addizione di perfluoroacilfluoruri ad un sistema bifasico costituito da un solvente alogenato e da una soluzione acquosa contenente H_2O_2 e un idrossido di metallo alcalino, quale ad esempio NaOH, KOH. Il solvente alogenato può essere 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano, triclorofluorometano, perfluoro-eptano, perfluoropolieteri. Le quantità di perfluoracilfluoruro alimentate variano da 0,5 a 2 moli per ogni mole di H_2O_2 ; la quantità di idrossido di metallo alcalino è compresa tra 0,8 e 1,5 moli per ogni mole di perfluoroacilfluoruro. Il sistema viene mantenuto sotto agitazione in un intervallo di temperatura compreso tra -15°C e 20°C, preferibilmente tra -5°C e +5°C. Si recupera la fase organica contenente i prodotti di reazione in soluzione dalla fase acquosa per separazione. Segue una fase di lavaggio con acqua della fase organica e successiva anidrificazione con sodio sulfato.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un processo di polimerizzazione in solvente o in ambiente acquoso di uno o più monomeri fluorurati in cui si utilizzano come iniziatori di polimerizzazione i perfluorodiaciperossidi sopra indicati.

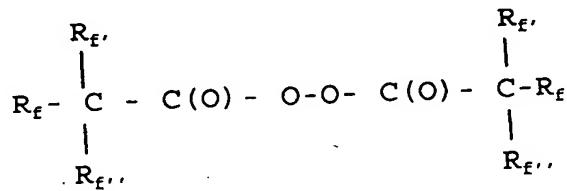
Come solventi di polimerizzazione si impiegano solventi fluorurati, preferibilmente (per)fluoroalcani o (per)fluoropolieteri.

Come detto i composti dell'invenzione possono essere impiegati in un ampio intervallo di temperatura a seconda del tipo di polimerizzazione. Questo è possibile in quanto i perfluorodiacilperossidi dell'invenzione decompongono in un intervallo di temperatura sorprendentemente ampio. Ad esempio, nella preparazione di polimeri a base di vinilidene fluoruro (VDF) è preferibile avere basse temperature di polimerizzazione (0-10°C). Viceversa, nel caso di copolimeri ad alto contenuto di monomeri poco reattivi, come nel caso dei copolimeri del 2,2,3-trifluoro-4-trifluorometossi-1,3-diossolo (TTD), è preferibile condurre la polimerizzazione a temperature più elevate (maggiori di 50°C).

In particolare per le reazioni di polimerizzazione a temperature dell'ordine 50-80°C, si utilizzano preferibilmente i composti dell'invenzione di struttura (C) oppure il composto di struttura (A) di formula:



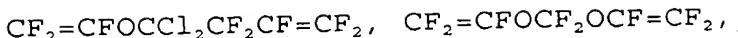
Per le reazioni di polimerizzazione a bassa temperatura, dell'ordine -20+25°C, si utilizzano preferibilmente i composti dell'invenzione di struttura (A) di formula:



in cui quando R_f è $-CF_3$, R_f' ed R_f'' sono gruppi perfluoroossialchilici lineari o ramificati C1-C3. Questi acilperossidi del gruppo (A) si possono inoltre impiegare come iniziatori di polimerizzazione in solvente a temperatura inferiore a 0°C.

Come monomeri fluorurati polimerizzabili in presenza dei perfluorodiacilperossidi dell'invenzione si possono citare:

- le perfluoroolefine C_2 - C_8 , quali tetrafluoroetilene (TFE), esafluoropropene (HFP);
- le fluoroolefine idrogenate C_2 - C_8 , quali fluoruro di vilenile (VF), fluoruro di vinilidene (VDF), trifluoroetile, perfluoroalchiletilene $CH_2=CH-R_f$, dove R_f è un perlene, fluoroalchile C_1 - C_6 , esafluoroisobutene;
- le cloro-fluoroolefine C_2 - C_8 , quali il clorotrifluoroetile (CTFE);
- i (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, dove R_f è un (per)fluoroalchile C_1 - C_6 , ad esempio CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ; un (per)fluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX$, dove X è: un alchile C_1 - C_{12} , o un ossialchile C_1 - C_{12} , o un (per)fluoro-ossialchile C_1 - C_{12} avente uno o più gruppi eterei, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile;
- perfluorodiosoli, quali 2,2,4-trifluoro-5-trifluorometossi-1,3-diossalolo (TTD), 2,2-bis-trifluorometile-4,5-difluoro-diossalolo (PPD);
- monomeri solfonici, come ad esempio $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$;
- dieni fluorurati quali ad esempio $CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$,



La polimerizzazione in ambiente acquoso può essere effettuata in sospensione, in emulsione o in microemulsione in presenza dei perfluorodiacilperossidi dell'invenzione aventi funzione di iniziatori. Le modalità di invio dell'iniziatore possono essere in continuo o con un'unica aggiunta ad inizio polimerizzazione. La quantità di iniziatore perfluorodiacilperossido è compresa tra 0,0001% e 5% in moli rispetto alla quantità dei monomeri alimentati.

La temperatura di polimerizzazione può essere compresa tra -20°C e 80°C a pressioni comprese tra 2 e 50 bar.

Nel caso di polimerizzazione in emulsione acquosa è necessaria la presenza di un agente tensioattivo, particolarmente preferiti sono i tensioattivi fluorurati quali il perfluorooottanoato o miscele di perfluorooottanoato, perfluorononanoato, perfluorodecanoato di ammonio, potassio o sodio. Particolarmente conveniente risulta condurre la polimerizzazione in fase acquosa in presenza di perfluoropolieteri come tensioattivi. Tali perfluoropolieteri possono essere aggiunti al mezzo di reazione sotto forma di microemulsione, come descritto nel brevetto US 4.864.006.

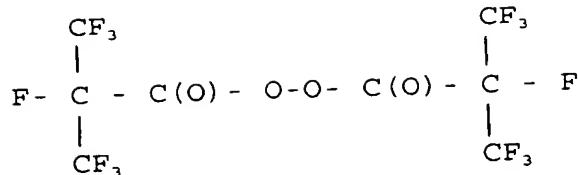
La presente invenzione verrà ora meglio illustrata dai seguenti esempi di realizzazione, i quali hanno funzione puramente indicativa ma non limitativa per la portata dell'inven-

zione stessa.

ESEMPI

ESEMPIO 1

Sintesi del composto



In un pallone a 4 colli munito di agitatore meccanico, dito freddo, termometro ed imbuto gocciolatore vengono introdotte 48,7 mmol di NaOH (1,95 g) che vengono dissolte in 15 ml di acqua bidistillata. Si aggiungono 50 ml di solvente $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ e quindi si abbassa la temperatura del sistema mediante bagno freddo fino a circa 0°C. Vengono introdotti 4,6 ml di H_2O_2 al 57,5% (corrispondenti a 94 mmol di H_2O_2) e quindi, mediante l'imbuto gocciolatore, si introducono 47 mmol di $(\text{CF}_3)_2\text{CFCOF}$ (10,2 g). La temperatura del sistema passa da 0°C a 8°C; si controlla l'esotermia della reazione mediante il bagno freddo, mantenendo la temperatura a circa 2°C. Dopo 10 min si travasa il contenuto del pallone in un imbuto separatore e si lava la fase organica con acqua distillata fino a pH neutro, quindi si anidrifica con Na_2SO_4 anidro. La concentrazione di perossido in $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ è determinata mediante titolazione iodometrica. La resa della reazione risulta essere del 70%.

Caratterizzazione del composto $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCOO}]_2$

Spettro NMR¹⁹F (rispetto al $\text{CFCl}_3=0$)

-184 ppm 1F; -75 ppm 6F

Spettro IR bande principali (cm^{-1});

intensità: (w) = debole; (m) = medio; (s) = forte; (vs) = molto forte:

1853 (m), 1824 (m), 1309 (m), 1264 (s)

Spettro di massa (E.I impatto elettronico), picchi principali e intensità relative:

319 (3), 281 (3), 231 (5), 181 (5), 131 (5), 69 (100)

Costanti di decomposizione

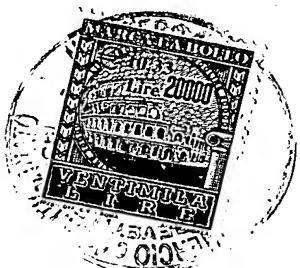
Le costanti di decomposizione termica K_d (sec^{-1}) del perfluorodiacilperossido dell'invenzione vengono determinate in condizioni anidre a diverse temperature, pari a 60°C , 70°C , 80°C .

Impiegando come solvente $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ ed una concentrazione del perossido pari al 6% in peso, si ottengono i seguenti risultati:

$$K_d = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ } (60^\circ\text{C}) ; 16,2 \cdot 10^{-5} \text{ } (70^\circ\text{C}) ; 57,8 \cdot 10^{-5} \text{ } (80^\circ\text{C}) .$$

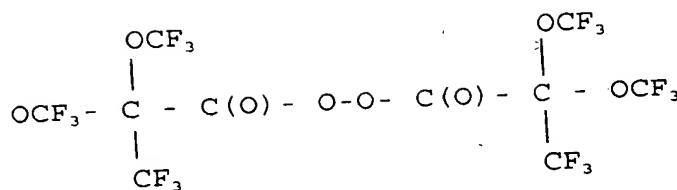
Successivamente si rileva che le costanti di decomposizione, determinate alle stesse temperature di 60°C , 70°C e 80°C , introducendo 0,5 ml di H_2O per ml di soluzione perossidica sotto agitazione magnetica, non subiscono variazioni di rilievo rispetto alle relative costanti di decomposizione termica sopra riportate.

Inoltre il pH della fase acquosa, durante la decomposizione idrolitica descritta, rimane inalterato e gli unici prodotti di decomposizione sono: CO_2 e $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$.



ESEMPIO 2

Sintesi del composto



La procedura di sintesi è identica a quella impiegata nell'esempio 1 con le seguenti modifiche quantitative:

26 mmol di $(\text{CF}_3)(\text{CF}_3\text{O})_2\text{CCOF}$ (7,8 g), 35 mmol NaOH (1,39 g), 15 ml di acqua bidistillata, 3,0 ml di H_2O_2 al 57,5% (62 mmol) e 50 ml di solvente $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$.

Si lascia reagire per 90 min seguendo la scomparsa dell'acilfluoruro mediante analisi IR. La resa della reazione risulta essere del 46%.

Caratterizzazione del composto $[(\text{CF}_3)(\text{CF}_3\text{O})_2\text{CCOO}]_2$

Spettro NMR¹⁹F (rispetto al $\text{CFCl}_3 = 0$):

-59 ppm 6F, -82 ppm (3F)

Spettro IR bande principali (cm^{-1}):

intensità: (w) = debole; (m) = medio; (s) = forte; (vs) = molto forte:

1854 (m), 1828 (m), 1287 (s), 1254 (s)

Spettro di massa (E.I impatto elettronico), picchi principali e intensità relative:

263 (6), 251 (3), 135 (2), 97 (4), 69 (100)

Costanti di decomposizione

Costanti di decomposizione K_d (sec^{-1}) e temperature relative

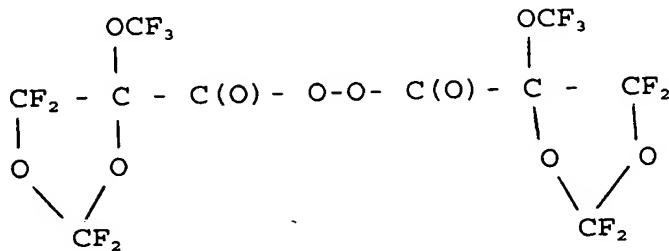
determinate in condizioni anidre ($\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ come solvente):

$$K_d = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (5°C)}; 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ (15°C)}; 46,2 \cdot 10^{-5} \text{ (25°C)}.$$

La costante di decomposizione in presenza di acqua viene determinata alla temperatura di 15°C, mantenendo sotto agitazione magnetica 8 ml di soluzione perossidica e 8 ml di acqua. Non si riscontra alcuna variazione di rilievo rispetto alla relativa costante di decomposizione termica in assenza di acqua.

ESEMPIO 3

Sintesi del composto



La procedura di sintesi è identica a quella impiegata nell'esempio 1 con le seguenti modifiche quantitative:

23 mmol di acil-fluoruro (6,4 g), 25 mmol NaOH (0,99 g), 16 ml di acqua bidistillata, 2,1 ml di H₂O₂ al 57,5% (43 mmol) e 45 ml di solvente CCl₂FCClF₂. La resa della reazione risulta essere del 56%.

Caratterizzazione del composto

Spettro NMR¹⁹F (rispetto al CFCl₃=0)

-55 ppm 1F, -56 ppm 3F, -59 ppm 1F, -75 ppm 1F, -90 ppm 1F

Spettro IR bande principali (cm⁻¹);

intensità: (w) = debole; (m) = medio; (s) = forte; (vs) = molto forte

1857 (m), 1828 (m), 1349 (m), 1236 (s)

Spettro di massa (E.I impatto elettronico), picchi principali e intensità relative:

229 (42), 163 (21), 135 (7), 116 (3), 97 (30), 78 (4), 69 (100), 50 (6)

Costanti di decomposizione

Costanti di decomposizione K_d (sec^{-1}) e temperature relative determinate in condizioni anidre ($\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$, come solvente):

$$K_d = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ (20°C)}; 11,7 \cdot 10^{-5} \text{ (30°C)}; 50,2 \cdot 10^{-5} \text{ (40°C)}.$$

La costante di decomposizione in presenza di acqua viene determinata alla temperatura di 30°C, mantenendo sotto agitazione magnetica 8 ml di soluzione perossidica e 8 ml di acqua. Non si riscontra alcuna variazioni di rilievo rispetto alla relativa costante di decomposizione termica in assenza di acqua.

Esempio 4

Si utilizza il perfluorodiacilperossido $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCOO}]_2$, ottenuto nell'esempio 1 come iniziatore di polimerizzazione in sospensione per la preparazione dell'omopolimero del vinilidene fluoruro (VDF).

In un reattore di acciaio del volume di 50 ml, munito di agitatore magnetico, vengono introdotte 0,12 mmol di $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCOO}]_2$ disciolte in $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ (1,2 ml) e 20 ml di acqua bidistillata. Il reattore così caricato è sottoposto a tre cicli di rinvenimento a temperatura ambiente, condensa-

zione in azoto liquido e evacuazione alla pressione di 10^{-3} mbar per eliminare tracce di ossigeno. Al termine di queste operazioni vengono introdotte nel reattore 22 atm di VDF e quindi il sistema viene mantenuto, sotto agitazione magnetica, alla temperatura di 57°C.

Quando la pressione nell'autoclave scende a 15 atm si provvede al reintegro del monomero fino al valore di 20 atm. Dopo 48 ore si elimina il monomero non reagito, ottenendo 3,3 g di omopolimero equivalenti ad una resa del 90%.

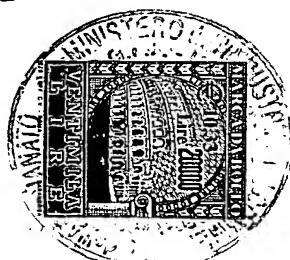
Esempio 5 (di confronto)

Si procede come nell'esempio 4, ma utilizzando il perossido a struttura lineare $[CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COO]_2$ in luogo del perfluoroacilperossido $[(CF_3)_2CFCOO]_2$ dell'invenzione. Mantenendo identici tutti gli altri parametri di reazione, si ottengono 0,5 g di omopolimero del VDF, equivalenti ad una resa del 16%.

Esempio 6

Si utilizza il perfluorodiacilperossido di formula $[(CF_3O)_2(CF_3)CCOO]_2$, ottenuto nell'esempio 2 come iniziatore di polimerizzazione in soluzione per la preparazione dell'omopolimero del vinilidene fluoruro (VDF).

In un reattore di acciaio del volume di 50 ml, munito di agitatore magnetico, vengono introdotte 0,15 mmol di $[(CF_3O)_2(CF_3)CCOO]_2$ disciolte in CCl_2FCClF_2 (1,4 ml) e 8,6 ml di solvente perfluoropolietereo GALDEN® LS-155. Il reattore così



caricato è sottoposto a tre cicli di rinvenimento a temperatura ambiente, condensazione in azoto liquido e evacuazione alla pressione di 10^{-3} mbar per eliminare tracce di ossigeno. Al termine di queste operazioni il reattore viene portato alla temperatura di 5°C e quindi viene introdotto VDF gassoso fin tanto che il monomero disciolto nei solventi non risulta in equilibrio con una pressione di 15atm di monomero gassoso. Il sistema viene mantenuto, sotto agitazione magnetica, alla temperatura di 5°C per un'ora, al termine della quale si degasa il monomero non reagito ottenendo, dopo trattamento termico a 120°C sotto vuoto per 5 ore, 3,3 g di omopolimero del VDF equivalenti ad una resa del 65%.

Esempio 7 (di confronto)

Si procede come nell'esempio 6, ma utilizzando il perossido a struttura lineare $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}]_2$ in luogo del perossido $[(\text{CF}_3\text{O})_2(\text{CF}_3)\text{CCOO}]_2$ dell'invenzione. Mentre identici tutti gli altri parametri di reazione, si ottengono 1,5 g di omopolimero del VDF equivalenti ad una resa del 29%.

Esempio 8

Si utilizza il perossido $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCOO}]_2$ ottenuto nell'esempio 1 come iniziatore di polimerizzazione in emulsione per la preparazione dell'omopolimero del VDF.

In questo e in tutti i successivi esempi di polimerizzazione in emulsione, per "emulsionante" si intende una

microemulsione salificata con sodio preparata secondo quanto descritto in USP 4.846.006 a nome della Richiedente.

In un reattore di acciaio del volume di 50 ml, munito di agitatore magnetico, vengono introdotti 0,106 g di emulsionante e 10,030 g di acqua bidistillata e quindi, dopo breve agitazione, 1 ml di una soluzione di perossido in solvente $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ contenente 0,15 mmol di $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCOO}]_2$. Il reattore così caricato è sottoposto a due cicli di rinvenimento a temperatura ambiente, condensazione in azoto liquido e evacuazione alla pressione di 10^{-3} mbar per eliminare tracce di ossigeno. Al termine di queste operazioni vengono introdotte nel reattore 25 atm di VDF e quindi il sistema viene mantenuto, sotto agitazione magnetica, alla temperatura di 57°C. Dopo 6 ore si degasa il VDF non reagito, ottenendo 2,1 g di omopolimero equivalente ad una resa del 58%.

Esempio 9 (di confronto)

Si utilizza il perossido a struttura lineare $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}]_2$, come iniziatore di polimerizzazione in emulsione per la preparazione dell'omopolimero del VDF.

In un reattore di acciaio del volume di 50 ml, munito di agitatore magnetico, vengono introdotti 0,104 g di emulsionante e 10,431 g di acqua bidistillata e quindi, dopo breve agitazione, 1 ml di una soluzione di perossido in solvente $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ contenente 0,15 mmol di $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}]_2$. Il reattore così caricato è sottoposto a due cicli di rinvenimento a

temperatura ambiente, condensazione in azoto liquido e evacuazione alla pressione di 10^{-3} mbar per eliminare tracce di ossigeno. Al termine di queste operazioni vengono introdotte nel reattore 25 atm di VDF e quindi il sistema viene mantenuto, sotto agitazione magnetica, alla temperatura di 57°C. Dopo 6 ore si degasa il VDF non reagito, ottenendo 0,5 g di omopolimero equivalenti ad una resa del 14%.

Esempio 10

Si utilizza il perossido $[(CF_3O)_2(CF_3)CCOO]_2$, ottenuto nell'esempio 3 come iniziatore di polimerizzazione in emulsione per la preparazione dell'omopolimero del vinilidene fluoruro. In un reattore di acciaio del volume di 50 ml, munito di agitatore magnetico, vengono introdotti 0,108 g di emulsionante e 10,042 g di acqua bidistillata e quindi, dopo breve agitazione, 1 ml di una soluzione di perossido in CCl_2FCClF_2 contenente 0,15 mmol di $[(CF_3)(CF_3O)_2CCOO]_2$. Il reattore così caricato è sottoposto a due cicli di rinvenimento a temperatura ambiente, condensazione in azoto liquido e evacuazione alla pressione di 10^{-3} mbar per eliminare tracce di ossigeno. Al termine di queste operazioni vengono introdotte nel reattore 25 atm di VDF e quindi il sistema viene mantenuto, sotto agitazione magnetica, alla temperatura di 6°C. Dopo 6 ore si degasa il VDF non reagito, ottenendo 2,8 g di omopolimero equivalente ad una resa del 78%.

Esempio 11

In un'autoclave da 500 cc di Hastelloy munita di agitatore funzionante a 800 RPM dopo aver fatto il vuoto si introducono in successione: 300 cc di acqua, 5,3 g per litro di acqua di microemulsione salificata ammonio preparata secondo quanto descritto nel brevetto US 4.864.006 a nome della Richiedente.

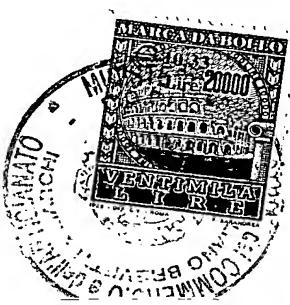
In seguito l'autoclave viene scaldata a 60°C, quando è in temperatura si caricano 65 gr di 2,2,3-trifluoro-4-trifluorometossi-1,3-diossolo (TTD), quindi si introduce tetrafluoroetilene (TFE) fino a raggiungere 9 bar assoluti di pressione. Si alimentano 0,6 gr del perossido $[(CF_3)_2CFCOO]_2$, ottenuto nell'esempio 1 dissolto in GALDEN® D80, la soluzione ha una concentrazione di 0,1 gr/cc.

Dopo l'innesto della reazione la pressione viene mantenuta costante alimentando TTD e TFE in rapporto in peso TTD/TFE pari a 18,9. Dopo 220 minuti si interrompe la reazione e si scarica il lattice.

Il prodotto viene coagulato con HNO₃, il polimero viene essiccato in stufa a 120°C per 18 ore e in seguito trattato a 230°C per 2 ore.

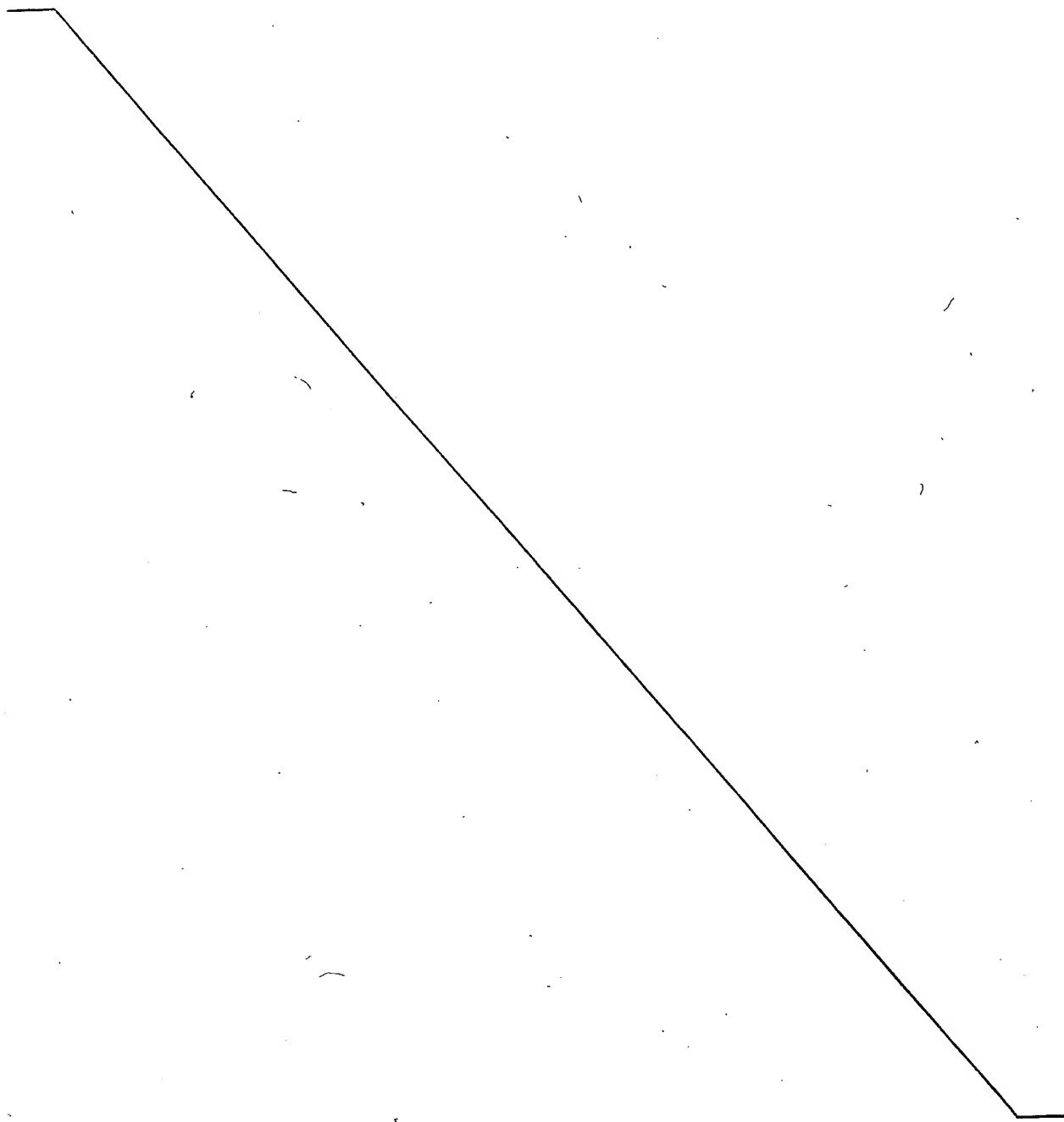
Caratterizzazione del copolimero TTD/TFE

La composizione molare dei monomeri incorporati nel polimero è: 48% TTD, 52% TFE. La totalità dei terminali di catena del polimero è perfluorurata.



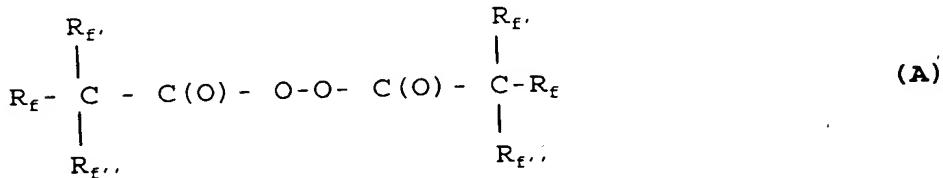
Dallo spettro infrarosso nella zona di assorbimento 1780-1880 si riscontra la sostanziale assenza di gruppi carbonilici e carbossilici.

Il polimero è amorfico e presenta un'unica Tg di 106,4°C all'analisi DSC.



RIVENDICAZIONI

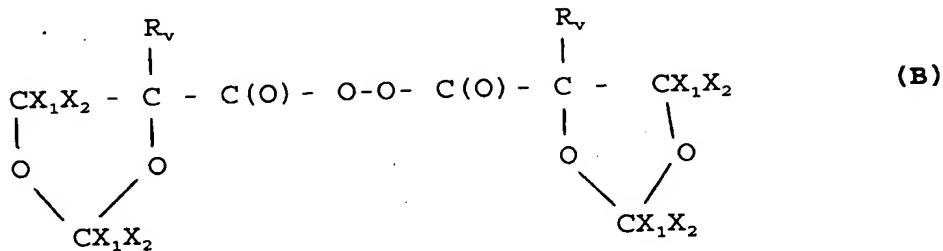
1. Perfluorodiacilperossidi aventi le seguenti strutture:



in cui:

quando R_f è F, $R_{f'}$ ed $R_{f''}$ sono entrambi $-CF_3$:

quando R_f è $-CF_3$, $R_{f'}$, $R_{f''}$ sono gruppi perfluoroosialchilici lineari o ramificati C_1-C_3 ;



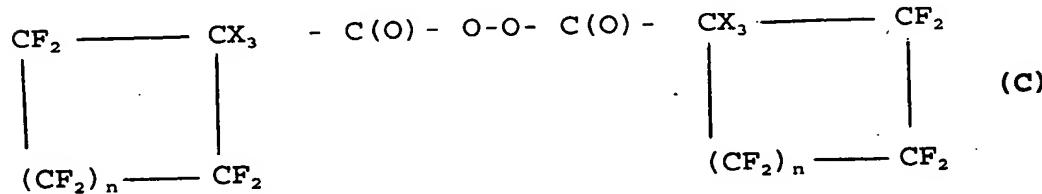
in cui:

R_v è scelto tra F, perfluoroossialchile, perfluoroalchile)

$C_1 - C_3$ lineare o ramificato;

x_1, x_2 sono scelti tra F, perfluoroalchile, perfluoroos-

sia chile C₁-C₃ lineare o ramificato;



in cui:

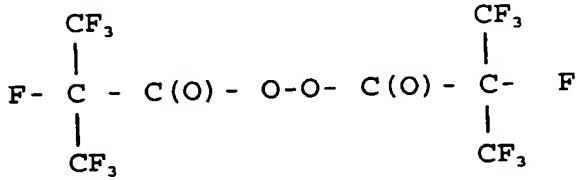
n = 1-3

x_3 è scelto tra F, perfluoroalchile C₁-C₃ lineare o ramificato, con la condizione che per n = 3, x_3 non può essere

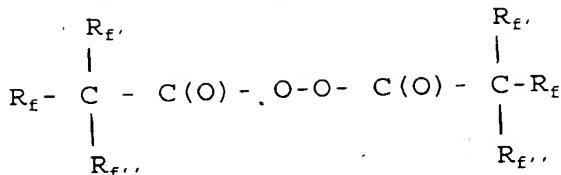
re F;

detti perfluorodiacilperossidi essendo tali da soddisfare la seguente condizione: le costanti di decomposizione termica K_d (sec^{-1}) in presenza di acqua non subiscono variazioni sostanziali rispetto alle costanti di decomposizione termica in assenza di acqua.

2. Processo di polimerizzazione di uno o più monomeri fluorurati in cui si utilizzano come iniziatori di polimerizzazione i perfluorodiaciperossidi secondo la rivendicazione 1.
3. Processo di polimerizzazione secondo la rivendicazione 2 in cui la polimerizzazione viene effettuata in ambiente acquoso, in sospensione, in emulsione o in microemulsione.
4. Processo di polimerizzazione secondo le rivendicazioni 2-3, in cui a temperature dell'ordine 50-80°C si utilizzano i perfluorodiaciperossidi di struttura (C) oppure il composto di struttura (A) di formula:



5. Processo di polimerizzazione secondo le rivendicazioni 2-3 in cui a temperature dell'ordine -20+25°C, si utilizzano i perfluorodiaciperossidi di struttura (A) aventi formula:

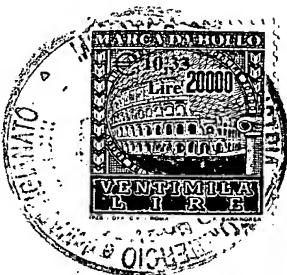


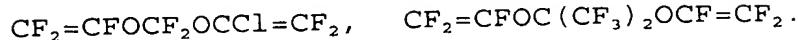
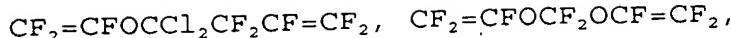
in cui quando R_f è $-CF_3$, R_f' ed R_f'' sono gruppi perfluoro-ossialchilici lineari o ramificati C1-C3.

6. Processo di polimerizzazione secondo le rivendicazioni

2-5 in cui i monomeri fluorurati sono scelti tra:

- perfluoroolefine C_2-C_8 , quali tetrafluoroetilene (TFE), esafluoropropene (HFP);
- fluoroolefine idrogenate C_2-C_8 , quali fluoruro di vinile (VF), fluoruro di vinilidene (VDF), trifluoroetilene, perfluoroalchiletilene $CH_2=CH-R_f$, dove R_f è un perfluoroalchile C_1-C_6 , esafluoroisobutene;
- cloro-fluoroolefine C_2-C_8 , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE);
- (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, dove R_f è un (per)fluoroalchile C_1-C_6 , ad esempio CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ;
- (per)fluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX$, dove X è: un alchile C_1-C_{12} , o un ossialchile C_1-C_{12} , o un (per)fluoro-ossialchile C_1-C_{12} avente uno o più gruppi eterei;
- perfluorodiossoli, quali 2,2,4-trifluoro-5-trifluorometossi-1,3-diossolo (TTD), 2,2-bis-trifluorometile-4,5-difluoro-diossolo (PPD);
- monomeri solfonici, quali $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$;
- dieni fluorurati quali $CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$,





7. Processo di polimerizzazione secondo le rivendicazioni 2-6 in cui l'iniziatore perfluorodiacilperossido viene alimentato in continuo o con un'unica aggiunta ad inizio polimerizzazione.

8. Processo di polimerizzazione secondo le rivendicazioni 2-7 in cui la quantità di iniziatore perfluorodiacilperossido è compresa tra 0,0001% e 5% in moli rispetto alla quantità dei monomeri alimentati.

Milano, - 8 MAR. 2001

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

D

